

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-186170

(43)Date of publication of application : 31.10.1983

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

(21)Application number : 57-067416

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.04.1982

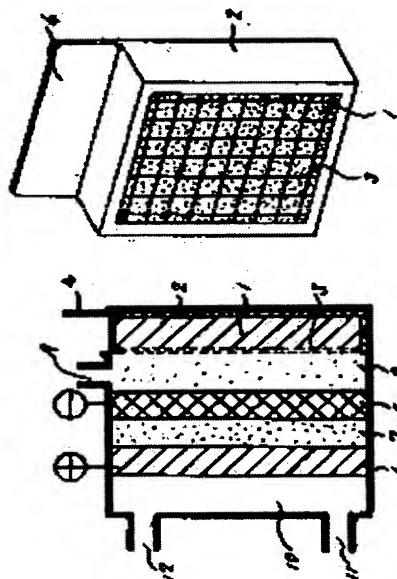
(72)Inventor : HORIBA TATSUO
IWAMOTO KAZUO
KAWANA HIDEJIRO
FUJITA KAZUNORI
TAMURA KOKI

(54) FUEL ELEMENT OF LIQUID FUEL CELL AND LIQUID FUEL CELL ITSELF

(57)Abstract:

PURPOSE: To aim at improvement in the operatability of liquid fuel as well as the promotion of miniaturization and lightness of a cell, by making the liquid fuel turn into a state of non-liquidity through a physical or chemical means.

CONSTITUTION: In this invention, methanol, formic acid, formalin or hydrazine, etc., are used by way of example, as the liquid fuel to be used, so that these fuel elements may be turned to a state of non-liquidity, there is a method that uses an adsorbent. As the adsorbent, for example, dextrin, dextran, silica gel, an active carbon, etc., can be used. In addition, there are some chemical methods such that formic acid is converted into sodium formate, hydrazine into hydrazinium sulfate, and methanol into sodium methylate respectively, and furthermore formaldehyde is converted into paraformaldehyde after being polymerized. Doing like this, if a fuel element 1 being turned to a state of non-liquidity is held in a cartridge body 2 and formed into a cartridge type, operation for attaching/detaching the fuel element to/from a fuel cell becomes very simple.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-186170

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 8/06

識別記号 庁内整理番号
7268-5H

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月31日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 液体燃料電池用燃料要素および液体燃料電池

⑯ 特 願 昭57-67416

⑰ 出 願 昭57(1982)4月23日

⑱ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 藤田一紀

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉒ 発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 液体燃料電池用燃料要素および液
体燃料電池

特許請求の範囲

1. 液体燃料を物理的または化学的手段により非流動性の状態となし、随時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにしたことを特徴とする液体燃料電池用燃料要素。
2. 液体燃料を吸着剤に吸着して非流動^{状態}の状態としてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料要素。
3. 液体燃料を他の物質と化学的に反応させてその塩類または重合体に変換し固形化してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料要素。
4. 吸着剤はデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭から選ばれるものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の液体燃料電池用燃料要素。

5. 塩類がギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドラジニウム、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、メタホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドから選ばれる固形化した燃料であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の液体燃料電池用燃料要素。
6. 液体燃料を物理的または化学的手段により非流動性の状態となし、随時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにした燃料要素を、カートリッジに収納してなることを特徴とする液体燃料電池用燃料要素。
7. 繊維状基材で包んだ燃料要素をカートリッジに収納したことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の液体燃料電池用燃料要素。
8. アノード、カソードおよび上記両電極間に存在する電解液を含有するセパレータを含む液体燃料電池において、電解液が下記カートリッジ内に逆流しないような手段を介在して着脱自在のカートリッジを設け、該カートリッジ内に液体燃料を物理的または化学的手段により非流動性の状態と

なし、随時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにした燃料要素を収納するようにしたことを特徴とする液体燃料電池。

9. 液体燃料を吸着剤に吸着して非流動性の状態としてなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の液体燃料電池。

10. 液体燃料を他の物質と化学的に反応させてその塩類または重合体に変換し固形化してなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の液体燃料電池。

11. 液体燃料を、デキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭から選ばれる吸着剤に吸着してなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の液体燃料電池。

12. ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドラジウム、リチウムメチレート、ナトリウムメチレート、カリウムメチレート、メタホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドから選ばれる燃料要素を用いたことを特

方式が採用でき、かつ着脱の際でも劇薬である燃料の漏えいの心配がないという点で取扱性のすぐれた全く新しいタイプの液体燃料電池用燃料要素を提供することにある。

また、別の目的は、前述の取扱性に加え、小型、軽量化とも相俟つて可搬性のすぐれた液体燃料電池を提供することにある。

本発明の液体燃料電池用燃料要素は、物理的または化学的手段により非流動性の状態となし、随時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにしたことを特徴とする。

本発明において、使用される液体燃料としては例えばメタノール、ギ酸、ホルマリンあるいはヒドラジンなどが用いられる。これらの燃料を非流動性の状態にするということは、物理的または化学的手段により、常態において固形化ないしペースト状とするか、見かけ上固形化ないしペースト状とすることであり、外的手段なしには上記の状態を保持しうるものとするを意味する。前記物理的または化学的手段としては公知の方法を採

取とする特許請求の範囲第10項記載の液体燃料電池。

発明の詳細な説明

本発明は液体燃料電池用の燃料要素およびそれを用いた液体燃料電池に関するものである。

メタノールなどの液体燃料を用いる従来の燃料電池は特公昭48-44777号公報に見られるように燃料タンクを設け、そこからポンプなどの手段によつて電池本体に燃料を供給するというものであつた。しかし、このような燃料電池においてはポンプやその他の補機を必要とするため小型軽量化が難しく可搬型燃料電池としては大変不都合であつた。また、可搬型燃料電池としては液もれ対策が極めて重要な問題であるが、特に燃料自体がメタノールやホルマリンなどの劇薬にあつては十分な気密構造とする必要があり、設計上ならびに製作上、大きな問題となつている。また、燃料の^結捕集操作もかなり煩雑であり、特に民生用の可搬型燃料電池としては実用的とはいへなかつた。

本発明の1つの目的は、簡単な操作による着脱

用することができる、例えば代表的な例としては吸着剤を用いる方法がある。吸着剤としては例えばデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭などを用いることができる。また、他の方法としてはギ酸をギ酸ナトリウムやギ酸カリウムに、ヒドラジンを硫酸ヒドラジニウム、メタノールを化学的に変換してリチウムメチレート、ナトリウムメチレート、カリウムメチレートに、また、ホルムアルデヒドを置換してメタホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドに変換するという化学的な方法もある。

前記のようにして非流動性の状態としたものを元の液体燃料にする復帰させる手段としては次のような方法がある。例えばデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、あるいはけいそう土などに含ませた場合は水を加えることにより、カーボンブラックや活性炭に吸着した場合は加熱また

は加熱下に水を加えることにより、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドラジニウムは加水分解により、また、メタあるいはパラホルムアルデヒドは加熱下に水を加える方法などにより元の液体燃料に復帰させることができる。

本発明の燃料要素は紙、網目状基材、織布あるいは不織布などの繊維質基材に収納するか、あるいは一部分が上記のような基材で構成されているケース（カートリッジ）に収納して使用するのが便利である。第1図にその一例を示す。第1図において、1は非流動性の状態とした燃料要素、2はそれを収納するカートリッジ本体、3はカートリッジの一部に設けられた網目状基材（ネット）、4はカートリッジ本体の上部に設けられたつばである。このようにすれば燃料電池本体への装着あるいは取り外しは極めて簡単となり、また、着脱の際あるいは取り外した後の液漏れの心配が殆んどなく、取扱性を飛躍的に向上させることができる。

なお、第1図に示す燃料要素1は繊維質基材

および上記両電極間に存在する電解液を含有する液体燃料電池において、電解液が下記カートリッジ内に逆流しないよう手段を介在して着脱自在のカートリッジを設け、該カートリッジ内に液体燃料を物理的または化学的手段により元の液体燃料に復帰しうるようにした燃料要素を収納するようにしたことにある。

カートリッジタイプの燃料要素を用いる場合に特に問題になったのは、カートリッジ着脱の際に電解液が漏洩しないようにすることである。本発明者らはこの問題を解決するために、カートリッジ装着後電池本体内の電解液が逆流しないようにしておけばよいことに着目し、逆流防止手段を介在してカートリッジを電池本体に装着するという前記燃料電池を見出すことができた。

次に前記燃料電池の一例を第3図および第4図により説明する。第3図および第4図は積層型液体燃料電池へ適用した場合の概略図で、13はカートリッジ（図示せず）を装着（収容）し、かつ下部に液体燃料を出口が設けられている燃料容器、

（図示せず）に入れたものをカートリッジに収納するようにしてもよい。

第1図に示すようなカートリッジタイプとすれば燃料電池に対する着脱作業は極めて簡単となる。上記カートリッジを燃料電池に装着した場合の一例を第2図に示す。第2図は燃料電池の構造を示す断面図で、5はアノード、6はカソード、7は電解液、8はアノライต์室または燃料室、9は炭酸ガスなどの電池反応によつて生成したガスの排出口、10は空気などの酸化剤室、11は酸化剤供給口、12は水分などの反応生成物の排出口である。アノライต์室または燃料室8にはガラスウールやポリプロピレン繊維質基材のような電解液により浸み込まれない繊維質基材を充填しておくことにより液体に復帰した燃料を保持するのに好都合である。特に漏液防止の点でも有利である。

本発明者ら前記燃料要素を燃料電池に装着する手段について研究した結果、以下の燃料電池を見出した。

その特徴とするところは、アノード、カソード

14は逆流防止装置例えば逆止弁、15は燃料供給バルブ、16は燃料供給マニホールド、17は積層電池本体である。例えば前述の方法によつて原本に復帰した各燃料3に収納されたカートリッジ（図示せず）内の燃料は逆流防止装置14およびバルブ15を通してマニホールド16へ送られ、さらに、積層電池本体のアノードに供給される。上記の液体燃料電池においては燃料の補給あるいは交換などに当り、その着脱操作が簡単であるにも拘らず、電解液の漏えいの心配がないという大きな利点を有するものである。また、燃料供給のためのポンプなども不要であり、小型軽量化が可能である。また、逆流防止装置の設置により電解液の濃度を一定に保つことができるという利点も有する。第3図の場合は燃料容器13を、積層電池本体5に対し水平位置に、また、第4図は上方に設けたものである。第4図に示す液体燃料電池の場合は燃料の流下は重力の作用も加わるため燃料供給はより円滑に行なわれるという利点がある。

次に、本発明の燃料要素をつくり、これを実際

の燃料電池に適用した場合の実施例を示す。

実施例1

〔燃料要素の製造〕

デキストリン1重量部を蒸留水5重量部に溶かし、これにメタノール10重量部を加えて混合する。得られた粉末をポリプロピレン不織布製の袋に入れ、これを第1図に示すポリプロピレン製のカートリッジ（ネットもポリプロピレン製）に収納した。

〔燃料電池の製作〕

白金黒30重量部およびポリテトラフルオロエチレン3.5重量部からなる混合物を白金金網に塗布し、窒素中、約300℃で0.5時間焼成してアノードを作成した。また、白金黒30重量部とポリテトラフルオロエチレン7.5重量部からなる混合物を白金金網に塗布し、その片側にポリテトラフルオロエチレンの多孔性シート（防水膜）を重ね、300Kg/cm²の圧力で加圧した後、窒素中300℃の温度下にて0.5時間焼成してカソードを作成した。次に、上記両電極を用い、第2図に

示す構成の燃料電池を製作した。セパレータとしては陽イオン交換膜（Du Pont社製Nafion 425）を用い、電解液としては1.5mol/Lの硫酸水溶液を用い、上記陽イオン交換膜に含浸した。

次に、上記燃料電池に前記燃料要素を装着し、運転した。燃料は燃料カートリッジに収められているメタノールの重量の2倍の水を燃料カートリッジ内に圧入し、燃料供給バルブを開くことによりアノードに供給するようにした。上記電池の放電特性を第5図に示す。放電電流密度は40mA/cm²、温度は室温である。また、空気はブローで供給した。第5図において、A点およびB点は燃料要素の交換時点である。第5図から明らかな通り、本発明の燃料電池は十分実用に供しうることが分る。

実施例2

シリカ粉末4重量部とメタノール1重量部をよく混合し、これをろ紙で包み、かつポリプロピレン不織布製の袋に入れ、これを第1図に示すポリプロピレン製カートリッジに収納した。

上記燃料要素を用い、実施例1と同様の構成の燃料電池を製作した。

得られた燃料電池のカートリッジに2重量部の水を加え、かつ燃料供給バルブを開いてアノードに燃料を供給し電池を運転した。この結果、電池の放電特性は第5図に示す特性とほぼ同様の特性を示した。

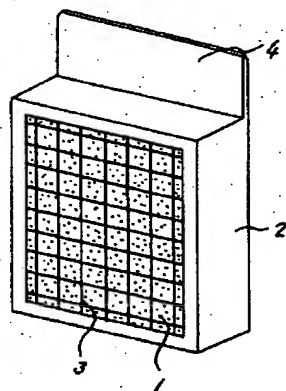
図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例になる燃料要素の斜視図、第2図は該燃料要素を装着した燃料電池の構造を示す断面図、第3図および第4図は他の実施例になる積層型液体燃料電池の概略図、第5図は本発明の一実施例になる液体燃料電池の放電特性を示すグラフである。

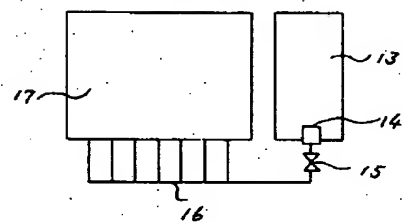
1…燃料要素、2…カートリッジ本体、3…ネット、5…アノード、6…カソード、7…電解液を含有するセパレータ、8…アノライト室または液体燃料室、13…燃料容器、14…逆流防止装置、16…マニホールド、17…積層電池本体。

代理人 弁理士 高橋 賢一

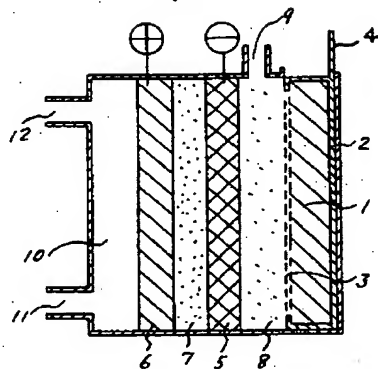
第1図



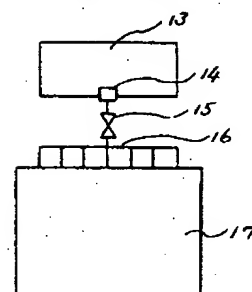
第3図



第2図



第4図



第5図

